

⑨ 日本国特許庁 (JP)
 ⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
 昭58—38722

⑤ Int. Cl.³
 C 08 G 63/34

識別記号

庁内整理番号
 7919—4 J

⑬ 公開 昭和58年(1983)3月7日

発明の数 1
 審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ ポリエステルの製造方法

⑯ 特 願 昭56—136607
 ⑰ 出 願 昭56(1981)8月31日
 ⑱ 発 明 者 泉谷利弘
 岡崎市菅生町深沢21

⑲ 発 明 者 松永伸洋
 岡崎市日名南町7
 ⑳ 出 願 人 日本エステル株式会社
 岡崎市日名北町4番地1
 ㉑ 代 理 人 弁理士 児玉雄三

明 細 書

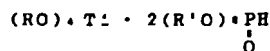
1. 発明の名称

ポリエステル製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) テレフタル酸またはこれを主成分とする二官能性カルボン酸あるいはそのエステル形成性誘導体とエチレングリコールまたはこれを主成分とするグリコールとからポリエステルを製造するに際し、触媒として次式で示されるチタン化合物と亜リン酸エステルの付加体を添加することを特徴とするポリエステルの製造方法。

式



(R, R': C₁ ~ C₁₀ のアルキル基, アルケニル基, アリール基, フルキル基またはアルカリル基でアルコキシ基, アリールオキシ基, ハロゲン基が置換していてもよい。)

3. 発明の詳細な説明

本発明は色調および熱安定性の良いポリエステルを短時間に製造する方法に関するものである。

ポリエステル、なかでもポリエチレンテレフタレートは繊維、フィルム、産業用資材として広く用いられており、工業的にはテレフタル酸またはジメチルテレフタレートとエチレングリコールとから直接エステル化法又はエステル交換法によりビス(β-ヒドロキシエチル)テレフタレート(その低重合体を含む)を得、これを触媒存在下に高温、高減圧下で重合して高重合体となす方法により製造されている。

ところで、ポリエステルの合成するには触媒が用いられるが、そのような触媒としてはアンチモン、チタン、ゲルマニウム、スズ、亜鉛、マンガンなどの化合物がよく知られている。なかでもチタン触媒は活性が高く透明性の良好なポリマーを得ることのできる代表的な触媒である。ポリマーの透明性が良好であることはフィルムなどとして用いる場合、製品価値を高めることと同時にポリ

マー中の微細な異物が少ないことを意味するので、繊維等の製造に際し操業性を高めるうえでも重要な要件となる。

しかしながらチタン化合物を触媒として単独で使用する場合にはポリマーが黄色に着色しやすく実用的でない。

ところで、チタン化合物による黄色の着色を防止するためリン化合物を添加する方法（たとえば特公昭43-25827号、特公昭43-18609号、特公昭49-13234号、特公昭51-19477号など）が提案されている。

しかし、リン化合物を添加する方法では効果がさほど大きくないこと、あるいはチタン化合物の触媒活性を阻害するため高重合度のポリマーを得るのに長時間を要し、場合によっては他の重合触媒も併用しなければならないことなどの問題がある。

このように、チタン触媒は重合活性が高いにもかかわらず、ポリマー色調の黄色化を防止するに適當な技術が見出せなかつたことから、実際には

- 3 -

基で、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン基が置換していてもよい。）

なお、チタン化合物を触媒として用いた場合に生成するポリエステルの色調を良好化する目的で亜リン酸エステルを添加することは公知である（例えば特公昭48-64695号）が、既に述べたように、このようなリン化合物はチタン化合物の触媒活性を阻害するものであるが、本発明にいうチタン化合物と亜リン酸エステルの付加体は触媒活性を阻害するどころか、逆に活性を高め、他の一般的なチタン化合物に較べて少量の添加で同様の反応速度となるうえ、色調の良好なポリエステルが得られるという従来考えられない効果を有するものである。

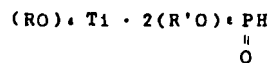
本発明において使用されるチタン化合物と亜リン酸エステルの付加体としてはテトラメトキシプロピルビス（ジオクチルホスファイト）チタネート、テトラフェニルビス（ジブチルホスファイト）チタネート、ジメチルジフェニルビス（ジイソプロピルホスファイト）チタネート、テトラメトキ

使用が制限されていた。

本発明者らはポリエステル製造用の触媒として特定の構造を有するチタン化合物と亜リン酸エステルの付加体を添加した場合、他の一般的なチタン化合物を触媒として用いる場合に較べ少量の添加で色調の良いポリエステルが製造できることを見出した。

すなわち本発明はテレフタル酸またはこれを主成分とする2官能性カルボン酸あるいはそのエステル形成性誘導体とエチレングリコールまたはこれを主成分とするグリコールとからポリエステルを製造するに際し、触媒として次式で示されるチタン化合物と亜リン酸エステルの付加体を添加すること特徴とするポリエステルの製造方法である。

式



（R, R' : C₁~C₁₈のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基またはアルカリル

- 4 -

レフェニルビス（ジブチルホスファイト）チタネート、テトラメチルビス（ジフェニルホスファイト）チタネート、テトラ（クロロフェニル）ビス（ジフェニルホスファイト）チタネート、テトラ（ブロモメチル）ビス（ジメトキシブチルホスファイト）チタネート、テトラエチルビス（ジベンジルホスファイト）チタネート、テトライソブチルビス（ジトリルホスファイト）チタネート、テトラ-ヒ-ブチルビス（ジキシリルホスファイト）チタネート、テトラ-2-メトキシエトキシエチルビス（ジ-2-クロロ-ジ-トリブチルホスファイト）チタネート、メチル-2-ヘキシル-2-エトキシエチルイソオクチルビス（2,4-ジブロモフェノキシロ-ヘキシルホスファイト）チタネート、テトライソプロピルビス（ジオクチルホスファイト）チタネート、テトラオクチルビス（ジ-トリブチルホスファイト）チタネート、テトラ（2,2-ジブチルオキシメチル-1-ブチル）ビス（ジ-トリブチル）ホスファイトチタネートなどがあげられる。

- 6 -

- 5 -

これらの触媒の添加量は原料酸成分1モルに対し 0.02×10^{-4} モル $\sim 5 \times 10^{-4}$ モルの範囲が適当である。添加量がこの範囲に満たない場合、触媒活性が不十分であり、この範囲を超える量添加した場合には生成するポリエステルの色調が黄色くなりすぎる。

本発明の方法はポリエチレンテレフタレートのみならず、これを主体とし、イソフタル酸、p-オキシ安息香酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、アジピン酸、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、トリメリト酸、ペンタエリスリトールなどを共重合したポリエステルの製造にも適用することができる。

また、他のエステル化やエステル交換触媒、二酸化チタンのような原料、あるいはコバルト化合物や染料などの色調改良剤、チタン化合物の触媒活性を阻害しない種類、量のリン化合物のような安定剤が共存していてもさしつかえない。

次に実施例をあげて本発明の方法を記述するが

- 7 -

(エチレングリコール/テレフタル酸モル比 1.5) を連続的に供給し、250℃、常圧下で滞留時間6時間にてエステル化反応を行ない、反応率96%のエステル化物を連続的に得た。

このエステル化生成物にその酸成分1モルに対しテトラオクチルビス(ジ-トリブチルホスファイト)チタネートを 0.2×10^{-4} モル加え、ガラス製重合管中で減圧にして最終的に 0.1 mm Hg 、280℃で2時間重縮合を行なった。

得られたポリエステルは $[\eta] = 0.78$ 、L 値 = 82.9、b 値 = -20、b 値 = 2.2 であり、微黄色のきわめて透明性の良い製品であつた。

実施例2-11、参考例1~2および比較例1

実施例1で得られたエステル化生成物に表1に示す触媒をその添加量を変えて添加し、重合温度および重合時間を変更して重合した結果を表1に示す。

なお、比較例として示したテトライソプロピルチタネートは本発明のチタン化合物に較べて同程度の添加量で触媒活性は劣り、生成するポリエス

- 9 -

本発明はこれらによつて限定されるものではない

なお、実施例においてポリエステルの透明性は重合操作終了後ガラス重合管中の溶融ポリエステルを肉眼で観察して判定した。

ポリエステルの極限粘度 $[\eta]$ はフェノール-四塩化エタン等重量混合物を溶媒として温度20℃で測定した値である。

色調については、得られたポリエステルの粒状に成形して150℃ \pm 2℃で1時間結晶化後、色差計を用いてL, a, b 値を求めた。

L 値は明度(値が大きいほど明るい)、a 値は赤-緑系の色相(+は赤味、-は緑味)、b 値は黄-青系の色相(+は黄味、-は青味)を表わす。ポリエステルの色調としてはL 値が大きいほど、a 値が0に近いほど、また極端に小さくならない限りb 値が小さいほど良好である。

実施例1

ビス(β -ヒドロキシエチル)テレフタレート及びそのオリゴマーの存在するエステル化反応装置にテレフタル酸とエチレングリコールのスラリー

- 8 -

タルの色調は黄色味を帯びることが分る。

- 10 -

実施例 8

ジメチルテトラフルレート1モル、エチレングリコール2モル、酢酸亜鉛 1×10^{-4} モルを分留管を備えたガラスフラスコ中に入れ、常圧下で180℃から230℃まで徐々に昇温してメタノールの留出が終わるまで5時間加熱した。このエステル交換生成物をガラス製重合管に移し、酢酸コバルト 1×10^{-4} モル、ジエチルエトキシカルボニルホスホネート 2×10^{-4} モル、テトライソプロピルビス(ジオクテルホスファイト)チタネート 0.2×10^{-4} モルを添加した後徐々に減圧にして最終的に0.1mmHgとし、275℃で2時間重合反応を行なった。得られたポリエステルは $[\eta] = 0.73$, L値=78.5, a値=-0.7, b値=-2.0で、濁り味がかった、きわめて透明性の良い製品であつた。

特許出願人 日本エステル株式会社
代理人 児玉雄三

表 1

| | 触媒 | 重合量 /総加量 | 重合温度 (℃) | 重合時間 (hr) | $[\eta]$ | L | a | b | 透明性 |
|-------|------------------------------------|-------------|-------------|--------------|----------|------|------|-----|-----|
| 実施例 2 | テトライソプロピルビス(ジオクテルホスファイト)チタネート | /0.02 | 285 | 5.5 | 0.68 | 82.6 | -2.0 | 2.8 | 良好 |
| 3 | " | /0.1 | 280 | 2.0 | 0.70 | 83.1 | -2.2 | 2.2 | " |
| 4 | " | /0.2 | 280 | 1.5 | 0.77 | 82.8 | -2.3 | 2.2 | " |
| 5 | " | /0.4 | 275 | 1.5 | 0.76 | 82.7 | -2.4 | 2.6 | " |
| 6 | " | /1.0 | 270 | 1.5 | 0.77 | 81.5 | -2.7 | 2.9 | " |
| 7 | " | /5.0 | 270 | 1.5 | 0.83 | 81.0 | -2.7 | 4.8 | " |
| 実施例 1 | " | /0.01 | 285 | 5.5 | 0.50 | 83.2 | -2.1 | 2.5 | " |
| 2 | " | /7.0 | 270 | 1.5 | 0.81 | 81.1 | -3.0 | 7.6 | " |
| 実施例 8 | テトラエチルビス(ジメチルホスファイト)チタネート | /0.2 | 280 | 1.5 | 0.72 | 82.5 | -2.3 | 2.3 | " |
| 9 | テトラメチルビス(ジメチルホスファイト)チタネート | /" | " | " | 0.71 | 82.0 | -2.4 | 2.6 | " |
| 10 | テトラエチルビス(ジメチルホスファイト)チタネート | /" | " | " | 0.72 | 82.6 | -2.3 | 2.4 | " |
| 11 | テトラ(ジメチルホスファイト)ビス(ジメチルホスファイト)チタネート | /" | " | " | 0.70 | 82.3 | -2.2 | 2.5 | " |
| 比較例 1 | テトライソプロピルビス(ジオクテルホスファイト)チタネート | /0.4 | 275 | " | 0.69 | 83.6 | -2.2 | 4.8 | " |

表中、重合量の単位は 10^{-4} モル/組成成分モル